

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208814

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/12	NMD			
63/91	N L L			
C 0 8 K 5/01	K J T			
5/10	K J V			
C 0 8 L 67/02	L N Z			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-21692

(22) 出願日 平成7年(1995)2月9日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高戸 幸一

大阪府八尾市大竹1-73

(72) 発明者 鈴木 治

大阪府和泉市鶴山台3-10-101-203

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 潤滑油用ポリエステル組成物、その製造方法及び潤滑油組成物

(57) 【要約】

【構成】 3～6価のポリオールに炭素数12～22の脂肪酸をポリオールの残存水酸基が2.0～2.5価になるように反応させた部分エステル1モルに対し、0.7～1.0モルの二塩基酸を反応させて得られる粘度3000～25000 c p s のポリエステルを含む潤滑油用ポリエステル組成物及びその製造方法。

【効果】 本発明は、昇温時の粘度低下が小さく、油膜強度低下の起こしにくい優れた潤滑性を有しており、従来の潤滑剤の油性向上剤としても優れた相乗効果を持ち、金属の冷間圧延油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属の塑性加工油として使用でき、高速、高負荷加工時の摩耗、破損、表面あれの抑止剤として有用で有る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) n価のポリオール ($n=3\sim6$)、

(b) 脂肪酸、

(c) 二塩基酸からなり、

(a) : (b) : (c) = 1 : ($n-2$) ~ ($n-2.5$) : 0.7 ~ 1.0 の組成モル比率で、その粘度 (25℃) が 3000 ~ 25000 cps であることを特徴とする潤滑油用ポリエステル組成物。

【請求項2】 1価アルコール 0.01 ~ 1.0 モルをポリエステルの残余のカルボキシル基に反応させて得ることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリエステル化合物の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比が、50 以下であることを特徴とする請求項1及び2記載の組成物。

【請求項4】 脂肪酸の炭素数が、12 ~ 22 の飽和または不飽和の脂肪酸であることを特徴とする請求項1及び2記載の組成物。

【請求項5】 3価 ~ 6価のポリオール(a) 1モルに、理論残余水酸基が2 ~ 2.5 となるように脂肪酸(b) を反応させて得られる部分エステル化物に、更に二塩基酸(c) 0.7 ~ 1.0 モルを反応させることを特徴とする潤滑油用ポリエステル組成物の製造方法。

【請求項6】 ポリエステルの粘度 (25℃) が、3000 ~ 25000 cps であることを特徴とする請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 鉱物油、動植物油、脂肪酸のモノ及び多価エステル類から選ばれる1種または2種以上からなるベース油に対して請求項1または請求項2記載のポリエステル樹脂組成物 0.5 ~ 50 重量% を添加してなる潤滑油組成物。

【請求項8】 潤滑油が、金属の冷間圧延油、金属の切削油、研削油及び金属の塑性加工油から選ばれる1種のものである請求項1 ~ 7 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属の冷間圧延油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属塑性加工油として優れた潤滑性を有する潤滑油用ポリエステル組成物、潤滑油組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 潤滑油として一般に鉱物油、動植物油、合成エステル油あるいはこれらの混合物がベース油として使用されているが、近年各種機械工業の著しい進歩とともに、高度な潤滑性能が要求されるようになってきた。

【0003】 金属の冷間圧延油は、鉱物油や動植物油、エステル油が主に使用されている。鉱物油は、潤滑性が劣るため高速、高負荷圧延には適さなくなってきた。

る。動植物油は、優れた潤滑性能を有しているが凝固温度が高いため、金属粉塵が付着固化しやすく、作業環境の悪化や時には火災の原因にもなる。また動植物油や合成エステル油は、高負荷、高圧延下での発熱による粘度低下が大きく、油膜強度の低下、即ち油ぎれをおこしやすく、焼けきずや焼き付きの原因になりやすい。

【0004】 発熱昇温時の粘度低下を防ぐ方法として潤滑油用の粘度向上剤がある。しかし一般に知られているポリブテン樹脂のようなポリオレフィン系樹脂は、分子内に極性基をもたないために潤滑性に劣る。またポリデシルメタアクリレートのようなアクリル樹脂は、圧延後の洗浄性が悪い。このような欠点を改良する方法として

ポリオール/脂肪酸/二塩基酸からなる重合性エステル (特開平1-139694号公報) やダイマー酸やポリマー酸とポリオール類からなる高分子量ポリエステル類 (特公平5-64679号公報) などが提唱されている。しかしながら特開平1-139694号公報による原料のポリオール/脂肪酸に対する二塩基酸のモル仕込量比からでは、エステルの重合度が低く、粘度も低いため高速圧延下での油膜強度を保持するに十分な潤滑性を得ることが出来ない。ダイマー酸やポリマー酸と二価ポリオール (グリコール類) のポリエステルは、粘度向上効果は認められるがエステル基含有量が分子量に比べて低いため金属との親和性がまだ十分でなく潤滑性能は満足できなかった。

【0005】 一方金属の切削加工や研削加工においても金属材料の高強度化や高速加工技術の発展につれ、従来の鉱物油や動植物油では潤滑性が満足出来なくなってきた。潤滑油の使用量を増やす方法もあるが、臭気や多量に発生する汚染排水、廃油等環境汚染源になりやすい。現状では高度な潤滑性を有し、かつ水や従来の鉱物油、動植物油に分散可能な切削油や研削油はまだ見いだされていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、昇温時の粘度低下が小さく、油膜強度低下の起こしにくい、高速加工、高強度金属加工に耐える潤滑性能を有しかつ使用後の洗浄がしやすく、金属粉の付着した分解残渣の生成をおさえた潤滑油用ポリエステル組成物、その製造方法及び潤滑油組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題について鋭意研究した結果、特定モル比率と特定粘度により上記の課題を解決できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、(a) n価のポリオール ($n=3\sim6$)、(b) 脂肪酸、(c) 二塩基酸からなり、

(a) : (b) : (c) = 1 : ($n-2$) ~ ($n-2.5$) : 0.7 ~ 1.0 の組成モル比率で、その粘度 (25℃) が 3000 ~ 25000 cps であることを特徴とする潤滑油

用ポリエステル組成物、好ましくは1価アルコール0.01~1.0モルをポリエステルの残余のカルボキシル基に反応させて得ること、好ましくはポリエステルの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が、50以下であること、好ましくは脂肪酸の炭素数が、12~22の飽和または不飽和の脂肪酸であること、3~6価のポリオール(a)1モルに、理論残余水酸基が2~2.5となるように脂肪酸(b)を反応させて得られる部分エステル化物に、更に二塩基酸(c)0.7~1.0モルを反応させることを特徴とする潤滑油用ポリエステル組成物の製造方法、好ましくはポリエステルの粘度(25℃)が、3000~25000cpsであること、鉱物油、動植物油、脂肪酸のモノ及び多価エステル類から選ばれる1種または2種以上からなるベース油に対してポリエステル組成物0.5~50重量%を添加してなる潤滑油組成物、好ましくは潤滑油が、金属の冷間圧延油、金属の切削油、研削油及び金属の塑性加工油から選ばれる1種のものである組成物を提供するものである。

【0009】(構成)本発明の3~6価のポリオール(a)としては、例えばトリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ジトリエチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が使用出来る。2価のポリオール/脂肪酸/二塩基酸からなるポリエステルでは脂肪酸基が分子の両末端にしか結合せず潤滑性能や動植物油との相溶性に劣り、耐加水分解性もよくなく、潤滑油としては適さない。また6価より大きいポリオールは一般に工業的に入手しにくい、多糖類は熱や酸化劣化を受けやすく好ましくない。好ましくはトリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどβ位に水素をもたないヒンダード型多価アルコール類である。

【0010】脂肪酸(b)としては、好ましくは炭素数12以上22以下の脂肪酸、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、エルカ酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸等の脂肪酸、または牛脂、豚脂、魚油、ヤシ油、パーム油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油、米ぬか油等の動植物油から得られる脂肪酸を使用することが出来る。炭素数12未満の脂肪酸では潤滑性が劣る。炭素数22より大きい脂肪酸では生成したポリエステルが常温で固化しやすく、圧延油として使用した場合、油カスとなり作業環境上好ましくない。また水への分散性にも劣る。好ましくはオレイン酸、リノレイン酸、パーム油脂肪酸、大豆油脂肪酸のように不飽和結合を分子内に1~2個もっている炭素数16~18脂肪酸が好ましい。

【0011】二塩基酸(c)としては、好ましくは炭素数4~12のもので、例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等

の脂肪酸二塩基酸やテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸、シクロヘキシルジカルボン酸等の飽和環状二塩基酸が使用出来る。炭素数が4より小さいと生成したポリエステル化合物が加水分解を受けやすい。また12より大きいと常温で固化する。好ましくはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸またはこれら脂肪酸二塩基酸とイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、シクロヘキシルジカルボン酸等の環状二塩基酸の併用系である。

10 【0012】本発明のポリエステル組成物の粘度は、3000~25000cpsであり、このためには、ポリオール1モルに対し二塩基酸量を0.7~1.0にする必要がある。特開平-139694号公報に提示されているようなポリオールに対して二塩基酸量が半量では本発明の目的とする特定粘度のポリエステルは得ることができない。

20 【0013】本発明のポリエステル組成物は、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)を50以下にしてゲル状物(架橋性ポリマー)の生成をおさえるのが好ましいために、先ずポリオールと脂肪酸を反応させてから二塩基酸を仕込むのが好ましい。最初に一括してポリオール/脂肪酸/二塩基酸を仕込むとゲル状物が、多量発生して本発明とするポリエステル組成物は得られない。

30 【0014】本発明のポリエステル製造法においては多価アルコールの水酸基価が多くなるほど粘度制御幅は、狭くなってくるが二塩基酸仕込量を0.7~0.9モル量に抑え1価アルコールを二塩基酸投入後、一定粘度に達してから添加すると粘度制御が容易になるので好ましい。1価アルコールを併用する効果は、生成ポリエステルのゲル化を抑え、酸価を下げることである。酸価は6.0以下にさげるのが好ましい。6.0より大きくなるとポリエステルの加水分解促進の原因や金属の腐食原因になるので潤滑油としては好ましくない。

40 【0015】本発明の潤滑油用ポリエステル組成物の製造方法は、3価~6価のポリオール(a)1モルに、理論残余水酸基が2~2.5となるように脂肪酸(b)を反応させて得られる部分エステル化物に、更に二塩基酸(c)0.7~1.0モルを反応させることからなり、そのポリエステル組成物の粘度(25℃)は、3000~25000cpsである。

【0016】鉱物油、動植物油、脂肪酸のモノ及び多価エステル類から選ばれる1種または2種以上からなるベース油とは、例えば、マシン油、牛脂、豚脂、魚油、ヤシ油、パーム油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油、米ぬか油等の動植物油、トリメチロールプロパントリオレート、ネオペンチルグリコールトリオレート等の多価エステル類である。

50 【0017】これらの従来の潤滑油に対して本発明のポリエステル組成物は、好ましくは0.5~50重量%添

加して、油性向上剤として使用され潤滑油組成物として使用される。

【0018】潤滑油とは、好ましくは金属の冷間圧延油、金属の切削油、研削油及び金属の塑性加工油から選ばれる1種のものである。本発明のポリエステルは鉱物油、動植物油、合成エステル油ともフリーに混合することが出来、0.1%以上の添加で油性向上効果は認められる、好ましくは0.5~30重量%の併用でベース油の特性を損なわずに安定した油性向上効果が得られる。

【0019】本発明のポリエステルを潤滑油として使用する場合には、一般に潤滑油の添加剤として用いられている酸化防止剤、極圧添加剤、乳化剤、腐食防止剤、分散剤、防錆剤、防微剤等を添加併用することが出来る。

【0020】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。ただし、以下の実施例および比較例は本発明を何ら制限するものではない。なお、以下において、「部」及び「%」は特に断りのない限りすべて重量基準を表した。

【0021】本発明製造例1

4つ口フラスコに攪はん機、温度センサー、窒素ガス吹き込み管、水分離デカンター付きコンデンサーを付け、ペンタエリスリトール136g(1.0モル)、オレイン酸508g(1.8モル)を仕込、160℃から230℃まで2時間かけて昇温する。酸価12.5で160℃に降温し、アジピン酸131g(0.9モル)を仕込み、220℃に昇温、粘度が6300cps、酸価10.5でオクタノール26g(0.2モル)を仕込み、減圧脱水後、粘度6500cps、酸価2.7で取り出しろ過した。水酸基価35、 $M_w/M_n=12$ の淡褐色液体が得られた。

【0022】同様にして、本発明の製造例2~6のポリエステル組成物を製造した。その組成を第1表に、性状を第2表に示した。

【0023】比較製造例1

ペンタエリスリトール136g(1.0モル)、オレイン酸643g(2.3モル)、アジピン酸73g(0.5モル)を最初に一括仕込み160℃から230℃まで2時間かけて昇温する。酸価2.5になるまで230℃保持後残存水分を減圧除去した。得られた褐色液体の粘度は950cpsであった。

【0024】比較製造例2

ペンタエリスリトール136g(1.0モル)、オレイン酸451g(1.6モル)、アジピン酸160g(1.1モル)を最初に一括仕込み160℃から230℃まで2時間かけて昇温する。酸価28でゲル化、攪はん不能となり反応中止した。

【0025】比較製造例3

1,3-ブチレングリコール117g(1.3モル)、アジピン酸146g(1.0モル)、ラウリン酸41g(0.2モル)を比較製造例と同様に反応させて酸価1.0で取り出した。粘度3500cpsの無色液体が得られた。

【0026】本発明の潤滑油としての性能試験結果を、従来のものと比較して第3表に示した。

【0027】試験法

パーム油との相溶性：パーム油と供試油剤を50/50重量%に混ぜ、50℃24時間後の相溶状態

加水分解性：供試油剤に水10%混ぜ、80℃、3日後の酸価の上昇値で評価

摩擦係数：試験機：表面性試験機

移動速度：300mm/min

荷重：200g

鋼板：冷間圧延鋼板 JIS G3141

耐圧荷重：試験機：高速四球摩擦試験機

回転数：500rpm

使用鋼球：JIS1501

【0028】

【表1】

第1表 ポリエステルの組成と性状

	ポリオール類	脂肪酸類	二塩基酸類	一価アルコール類	ポリオール/脂肪酸/二塩基酸/一価アルコール仕込みモ比
本発明の合成例	1 ベンタエリスリール	オレイン酸	アジピン酸	オクチルアルコール	1/1.8/0.9/0.2
	2 ベンタエリスリール	パーム油脂肪酸	セバシン酸	オクチルアルコール	1/1.7/0.95/0.05
	3 ベンタエリスリール	イステリン酸	シクロヘキシルジカルボン酸	ラウリルアルコール	1/1.9/0.85/0.5
	4 トリメロール ブドウ糖	オレイン酸	テラフタル酸 2 アジピン酸 8	イソノニルアルコール	1/0.8/0.8/0.5
	5 ジベンタ エリスリール	ヤシ油脂肪酸	アセライン酸	イソデシルアルコール	1/3.8/0.85/0.7
	6 ジベンタ エリスリール	12-ヒドロキシ ステアリン酸 2 オレイン酸 8	コハク酸	オクチルアルコール	1/3.9/0.9/0.8
比較合成例	1 ベンタエリスリール	オレイン酸	アジピン酸	—	1/2.3/0.5
	2 ベンタエリスリール	オレイン酸	アジピン酸	—	1/1.6/1.1
	3 1,3-ブチレングリコール	ラウリン酸	アジピン酸	—	1.3/0.2/1.0
	4 ネペンチルグリコール	—	ダイマー酸	2エチル ヘキサノール	1/1.05/0.3

		ポリエステル性状							
		粘 度			酸価	水酸 基価	分子量 比 Mw/Mn	A'-A油 との 相溶性	耐加水分解 性(酸価) 80 3日後
		25	80	100					
本 発 明 の 合 成 例	1	6500	350	250	2.7	35	12	相溶	3.8
	2	22000	850	650	4.4	30	45	相溶	4.8
	3	5500	330	230	4.1	45	15	相溶	4.3
	4	4300	300	210	2.2	50	8	相溶	2.5
	5	8400	420	280	1.5	35	35	相溶	4.2
	6	4800	310	230	1.8	55	28	相溶	4.6
比 較 合 成 例	1	950	70	55	2.5	35	5	相溶	3.5
	2	ゲル化			—	—	—	—	—
	3	3500	250	160	0.8	8	1.5	分離	7.5
	4	4500	430	310	1.5	12	3	相溶	2.3

【0030】

【表3】 第3表 潤滑油特性評価結果

		潤滑油組成		摩擦係数		摺動50回 後のマフ 係数(20℃)	耐圧荷重 100℃ (kg)
		供試油	配合量	20℃	100℃		
本 発 明 実 施 例	1	製造例 1	100	0.06	0.07	0.09	350
	2	製造例 2	100	0.07	0.09	0.11	320
	3	製造例 3	100	0.08	0.08	0.10	330
	4	製造例 4	100	0.08	0.10	0.11	280
	5	製造例 5	100	0.05	0.06	0.09	330
	6	製造例 6	100	0.06	0.07	0.09	350
	7	製造例 1	20	0.08	0.11	0.12	250
		パーム油	80				
	8	製造例 5	30	0.09	0.10	0.14	180
比 較 例		マシン油	70				
	9	製造例 2	35	0.08	0.10	0.12	230
		トリメチロールパ ントリオレート	65				
比 較 例	1	比較製造例 1	100	0.11	0.16	0.19	170
	2	比較製造例 3	100	0.18	0.23	0.27	120
	3	パーム油	100	測定不可	0.18	0.21	130
	4	比較製造例 4	100	0.11	0.14	0.18	150
	5	マシン油	100	0.18	0.25	0.30	100

【0031】

【発明の効果】本発明の潤滑油用ポリエステル組成物は、昇温時の粘度低下が小さく、油膜強度低下の起こしにくい優れた潤滑性を有しており、従来の潤滑油の油性向上剤としても優れた相乗効果をもち、金属の冷間圧延*

*油、切削油、研削油、引き抜き加工油、プレス加工油等の金属加工油や金属の塑性加工油として使用でき、高速、高負荷加工時の摩耗、破損、表面あれの抑止剤として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C10M 129/72

129/74

159/12

// C10N 20:04

30:06

40:20

A

Z

40:22

40:24

A

Z

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所